

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO3/07757

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EPO-BERLIN

19-08-2003

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 33 288.6

REC'D 16 SEP 2003

Anmeldetag:

18. Juli 2002

WIPO PCT

Anmelder/Inhaber:

Coty B.V., Haarlem/NL

Bezeichnung:

Feuchtigkeitsbeständige Mascara-Zusammensetzung

IPC:

A 61 K 7/032

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 07. August 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Klostermeyer

BEST AVAILABLE COPY

Hans-Jürgen Felke  
Patentanwalt

Wolf-Jürgen Walter  
Patentanwalt

Normannenstraße 1-2  
D-10367 Berlin  
Telefon: (030) 5 59 29 76  
Telefax: (030) 5 59 25 08

5

0

002988

Feuchtigkeitsbeständige Mascara-Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine Mascara-Zusammensetzung mit erhöhter Feuchtigkeits- und Abriebbeständigkeit.

20 Es ist bekannt, Polyvinylpyrrolidon wegen seiner guten Haftungseigenschaften an keratinischen Substraten als Filmbildner in Haarsprays oder Mascaras einzubringen. Als teilweise öllösliches aber insbesondere wasserlösliches Material hat Polyvinylpyrrolidon hygroskopische Eigenschaften, die die Stabilität des Endproduktes nach seinem Auftragen auf Haare oder Wimpern 25 verringern und zum Verschmieren des Mascaras und damit zur Verkürzung der Tragezeit beiträgt.

30 Die US-A-6255421 beschreibt ein Polymerisationsverfahren zur Herstellung eines Vinylpolymeren aus Vinylmonomeren wie u.a. Vinylpyrrolidon oder Comonomere mit Vinylacetat, bei dem ein mit Öl gequollenes Polymerpulver hergestellt werden kann, das mit Wasser zur Bildung einer gleichmäßigen flüssigen Emulsion verarbeitet werden kann. Hierzu sind spezielle Verfahrensschritte notwendig.

35 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Mascara-Zusammensetzung mit verbesserter Feuchtigkeitsbeständigkeit und

Abriebbeständigkeit sowie ausgezeichneter Haftung bereitzustellen.

Erfindungsgemäß ist die Mascara-Zusammensetzung gekennzeichnet durch einen Komplex, bestehend aus

5 0,1 bis 10 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren, ausgewählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymeren und Gemischen davon,

0,5 bis 10 Gew-% Stearinsäure und

10 1 bis 40 Gew-% eines Wachses oder Wachsgemisches, wobei der Komplex als Ölphase in einer wässrigen Phase emulgiert vorliegt.

15 Bei dem erfundungsgemäßen Mascara liegt das wasserlösliche Polymere nicht wie bisher bei bekannten Präparaten in der Wasserphase gelöst vor, sondern es befindet sich in der Ölphase und bildet zusammen mit Wachsen und Stearinsäure einen Komplex, der unübliche physikalische Eigenschaften hat. Dieser Komplex hat eine sehr gute Plastizität im Vergleich mit dem Wachsgemisch oder Wachs, die üblicherweise eingesetzt werden.

20 Im Vergleich mit dem einfachen Polymerfilm auf der Oberfläche der Haare/Wimpern hat der Komplex eine deutlich erhöhte Feuchtigkeitsbeständigkeit und haftet sehr gut auf den Wimpern.

25 Da Mascara-Zusammensetzungen eine halbflüssige (oder halbflüssige) Substanz darstellen, sind bei jeder Mascara-Anwendung die Verteilungs- und das Verfestigungseigenschaften der Produktes Merkmale von wesentlicher Bedeutung. Mit der vorliegenden Erfahrung wird ein Produkt bereitgestellt, bei dem eine ausreichende Zeit zur Verteilung des Mascara auf den Wimpern zur Verfügung steht und das Ziel einer Wimpernverdickung, Wimpernverlängerung und Wimperndefinierung ohne unerwünschte negative Erscheinungsformen gewährleistet ist. Ermöglicht wird dies dadurch, daß die Einbeziehung der wasserlöslichen Polymeren in die Ölphase die Möglichkeiten für die Formulierung dieses Produktes mit z.B. wimpernverdickenden Eigenschaften verbessert.

sern. Eine verbesserte Abriebbeständigkeit und die Minimierung der hygroskopischen Eigenschaften der wasserlöslichen Polymeren sind das wesentliche Merkmal des erfindungsgemäßen Produktes.

5 Der wäßrigen Phase oder der Ölphase oder als separate Phase können je nach Löslichkeit und Mischbarkeit weitere Hilfsstoffe, Trägerstoffe und Wirkstoffe oder Gemische davon zugesetzt werden.

10 Bevorzugte Gehalte an Stearinsäure liegen im Bereich von 2 bis 8 Gew-%. Bevorzugte Gehalte an Wachs, das vorzugsweise ein Gemisch mehrere Wachse ist, liegen im Bereich von 10 bis 28 Gew-%.

15 Das Verhältnis von wasserlöslichem Polymeren bzw. Copolymeren zu Stearinsäure kann für das Polymere 0,1 bis 50 Gew-% und für die Stearinsäure 50 bis 99,1 Gew-% betragen.

20 Die erfindungsgemäße Mascara-Zusammensetzung enthält weitere Hilfsstoffe, Trägerstoffe, Wirkstoffe oder Gemische davon.

25 Dazu gehören Konservierungsmittel, Farbstoffe, Pigmente mit färbender Wirkung, Verdickungsmittel, Duftstoffe, Alkohole, Polyole, Elektrolyte, Gelbildner, polare und unpolare Öle, weitere Polymere und/oder Copolymere, Emulgatoren, Stabilisatoren.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Komplex keine Ester, die das Polymere oder Copolymere lösen können.

35 Pigmente, Pigmentgemische oder Pulver mit pigmentartiger Wirkung, worunter auch solche mit Perlglanz-Effekt zu verstehen sind, können zum Beispiel umfassen Eisenoxide, natürliche Aluminiumsilicate wie Ocker, Titan(di)oxid, Glimmer, Kaolin,

5 manganhaltige Tone wie Umbra und roter Bolus, Calciumcarbonat, Talkum, Glimmer-Titanoxid, Glimmer-Titanoxid-Eisenoxid, Wismutoxychlorid, Nylonkügelchen, Keramikkügelchen, expandierte und nichtexpandierte synthetische Polymerpulver, Cellulose/-Rayon, Teflon, Baumwollfasern, pulverförmige natürliche organische Verbindungen wie gemahlene Festalgen, gemahlene Pflanzeenteile, verkapselte und unverkapselte Getreidestärken sowie Glimmer-Titanoxid-organischer Farbstoff.

10 Zu Antioxidationsmitteln gehören Vitamine wie Vitamin C und Derivate davon, beispielsweise Ascorbylacetate, -phosphate und -palmitate; Vitamin A und Derivate davon; Folsäure und deren Derivate, Vitamin E und deren Derivate, wie Tocopherylacetat; Flavone oder Flavonoide; Aminosäuren, wie Histidin, Glycin, 15 Tyrosin, Tryptophan und Derivate davon; Carotinoide und Carotine, wie z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin; Harnsäure und Derivate davon;  $\alpha$ -Hydroxysäuren wie Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure; Stilbene und deren Derivate; sowie Granatapfelextrakte.

20 Mascaras mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können als O/W- oder W/O-Emulsionen vorliegen. Geeignete Emulgatoren für O/W-Emulsionen sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von 2-30 Mol Ethylenoxid an lineare  $C_8-C_{22}$ -Fettalkohole, an  $C_{12}-C_{22}$ -Fettsäuren und an  $C_8-C_{15}$ -Alkylphenole;  $C_{12}-C_{22}$ -Fettsäuremono- und 25 -diester von Anlagerungsprodukten von 1-30 Mol Ethylenoxid an Glycerin. Bevorzugte Emulgatoren sind z.B. solche wie Polysorbate 20.

25 Für W/O-Emulsionen ist es bevorzugt, den Emulgator in einer getrennte Stufe nach Bildung des o.g. Komplexes hinzuzusetzen. Copolymeren von Polysiloxan-Polyalkylpolyethern sind mögliche Emulgatoren. Ein bevorzugter Emulgator ist Cetyl Dimethicone Copolyol.

30 35 Es ist weiterhin vorteilhaft, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entsprechende wasser- und/oder öllösliche UVA- oder

UVB-Filter oder beide zuzusetzen. Zu vorteilhaften öllöslichen UVB-Filtern gehören 4-Aminobenzoësäure-Derivate wie der 4-(Dimethylamino)-benzoësäure-(2-ethylhexyl)ester; Ester der Benzoësäure wie der 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, Benzoësäure-Derivate wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon; 3-Benzyliden-campher-Derivate wie 3-Benzylidencampher.

5

Bevorzugte öllösliche UV-Filter sind Benzophenone-3, Butyl-Methoxybenzoylmethane, Octyl Methoxycinnamate, Octyl Salicylate, 4-Methylbenzylidene Camphor, Homosalate und Octyl Dimethyl PABA.

10

Wasserlösliche UVB-Filter sind z.B. Sulfonsäurederivate von Benzophenon oder von 3-Benzylidencampher oder Salze wie das Na- oder K-Salz der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure.

15

Zu UVA-Filtern gehören Dibenzoylmethan-Derivate wie 1-Phenyl-4-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion.

20

Die Wachse können ausgewählt werden unter natürlichen pflanzlichen Wachsen, tierischen Wachsen, natürlichen und synthetischen Mineralwachsen und synthetischen Wachsen. Dazu gehören beispielsweise Carnaubawachs, Candelillawachs, Ozokerit, Bienenwachs, Montanwachs, Wollwachs, Ceresin, Mikrowachse, Hartparaffin, Petrolatum, Silicone, Polyethylenglycol- oder -glycolesterwachse. mikrokristalline Wachse. Gemische mehrerer Wachse sind bevorzugt, wie z.B. Paraffinwachs, Carnaubawachs und Bienenwachs.

25

Es wurden Vergleichsversuche durchgeführt, z.B ein Feuchtigkeitstest gegenüber handelsüblichem PVP/VA Copolymer (Luvikol®VA64W) unter Verwendung einer Feuchtigkeitskammer bei 32 °C, 80% relativer Luftfeuchtigkeit für 24 Std.

30

Der Wachskomplex aus: Bienenwachs/Stearinsäure/Carnaubawachs/-Candelillawachs und PVP im Verhältnis 6:5:2:1:4 und handels-

übliches PVP/VA Copolymer wurden auf ein inertes Substrat als 200  $\mu\text{m}$  Film bis zur vollständigen Trocknung aufgetragen. Dann wurden die Probekörper für 24 Stunden in die Feuchtigkeitskammer gebracht.

5 Das Gewicht der Probekörper wurde in der folgenden Reihenfolge ermittelt:

- Wiegen des Substrates
- Wiegen des feuchten Films
- 10 - Wiegen des trockenen Films vor der Feuchtigkeitskammer
- Wiegen des Films nach der Feuchtigkeitskammer.

15 Die Ergebnisse zeigten, daß der Wachs/Stearinsäure/PVP-Komplex eine doppelt so hohe Feuchtigkeitsbeständigkeit hatte im Vergleich mit dem handelsüblichen PVP/VA Copolymer. Dies zeigt deutlich die beträchtlich erhöhte Feuchtigkeitsbeständigkeit.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer feuchtigkeitsbeständigen Mascara-Zusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ölphase, bestehend aus Wachsen oder Wachsgemischen und Stearinsäure bis zur Schmelze erhitzt, in die Schmelze bei Rührgeschwindigkeiten von 100 bis 2500 U/min ein teilchenförmiges wasserlösliches Polymeres, 25 ausgewählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymeren und Gemischen davon, in die Schmelze einträgt und bis zur Homogenität röhrt,

und

- a) zur Herstellung einer W/O-Emulsion in das homogene Gemisch Pigmente bis zur vollständigen Dispersion der Pigmente einbringt und eine wäßrige Phase hinzugibt, die aus Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen, Trägerstoffen, Wirkstoffen und Gemischen davon besteht, und bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 75 °C bis zum Erreichen einer homogenen Emulsion röhrt, das homogene Gemisch abkühlt, oder
- 30 b) zur Herstellung einer O/W-Emulsion nach Zugabe von Pigmenten zu der wäßrigen Phase und nach deren Dispersion die Ölf-

phase in die wässrige Phase einbringt und bei 60 bis 75 °C bis zum Erreichen einer homogenen Emulsion röhrt und dann abkühlt.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1 Mascara I

Phase A	
Paraffinwachs	6
Carnaubawachs	4
Bienenwachs	3,5
Stearinsäure	5,5
Synthetischer Wachs	3
Cetyl Dimethicone Copolyol	1
Phase B	
Polyvinylpyrrolidone	4
Phase C	q.s. ad 100
Wasser	3
Polyvinylalkohol	
Phase D	8
Pigmente	
Phase E	2,2
Triethanolamine	
Phase F	0,2
Konservierungsmittel	

Phase A wurde auf 80 °C unter Röhren erhitzt. Phase B wurde unter Homogenisierung bei etwa 1100 U/min in Phase A eingesprührt. Das Gemisch wurde homogenisiert für 20 min mit etwa 1500 U/min. Phase D wurde zugegeben und das Gemisch bis zur vollständigen Dispersion der Pigment homogenisiert. Danach wurde die Phase C und E zugegeben und bei 65 °C emulgiert. Schließlich wurde Phase F bei etwa 40 °C zugegeben.

Das Gemisch wurde auf 30 °C abgekühlt und in geeignete Behälter abgefüllt.

Beispiel 2 Mascara II

Phase A	q.s. zu 100%
Wasser	0,3
Konservierungsmittel	0,3
Polyquaternium-10	1,5
5 Triethanolamine, 99%	1,0
Polysorbate 20	4,0
Propylene Glycol	
Phase B	10
10 Pigmente	
Phase C	
Synthetischer Bienenwachs	4,0
Carnaubawachs	3,0
Mikrokristalliner Wachs	5,0
15 Stearinsäure	6,0
Hydrogenated Castor oil	2,0
Phase D	3,0
PVP	

## 20 Verfahrensweise:

Wasser wurde auf 70-75 °C erhitzt. Die weiteren Bestandteile der Phase A wurden in der angegebenen Reihenfolge zugegeben. Danach wurde Phase B zugegeben und bis zur vollständigen Dispergierung homogenisiert. Bis zu vollständigen Klarheit wurde die Phase C geschmolzen. Die Temperatur wurde bei 75-80 °C gehalten. Die Phase D wurde zur Phase C unter mäßigem Rühren gegeben und weiter bis zur Homogenität gerührt. Danach wurde die Ölphase zur Wasserphase gegebene und emulgiert. Das Gemisch wurde auf 30 °C abgekühlt und in geeignete Behälter überführt.

002988

## Patentansprüche

5 1. Feuchtigkeitsbeständige Mascara-Zusammensetzung, gekenn-  
zeichnet durch einen Komplex, bestehend aus  
0,1 bis 10 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren, ausge-  
wählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrro-  
lidon-Copolymeren und Gemischen davon,  
10 0,5 bis 10 Gew-% Stearinsäure und  
1 bis 40 Gew-% eines Wachses oder Wachsgemisches,  
wobei der Komplex als Ölphase in einer wässrigen Phase emul-  
giert vorliegt.

15 2. Mascara-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Komplex keine Ester enthält, die das Polyme-  
re oder Copolymeren lösen.

20 3. Mascara-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Zusammensetzung weitere Hilfsstoffe, Träger-  
stoffe, Wirkstoffe oder Gemische davon enthält.

25 4. Mascara-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Zusammensetzung einen Emulgator für die Öl-  
phase und die wässrige Phase enthält

30 5. Feuchtigkeitsbeständige Mascara-Zusammensetzung, gekenn-  
zeichnet durch einen Komplex, bestehend aus  
0,1 bis 10 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren, ausge-  
wählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrro-  
lidon-Copolymeren und Gemischen davon,  
35 0,5 bis 10 Gew-% Stearinsäure und  
1 bis 40 Gew-% eines Wachses oder Wachsgemisches,  
und hergestellt, indem man in die Ölphase, bestehend aus dem  
Wachs oder Wachsgemisch und Stearinsäure, das wasserlösliche

Polymere oder Copolymere einbringt und einen Komplex bildet, und diesen Komplex in homogener Form mit einer Wasserphase emulgiert.

5 6. Verfahren zur Herstellung einer feuchtigkeitsbeständigen Mascara-Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ölphase, bestehend aus Wachsen oder Wachsgemischen und Stearinsäure bis zur Schmelze erhitzt, in die Schmelze bei Rührgeschwindigkeiten von 100 bis 2500 U/min ein teilchenförmiges 10 wasserlösliches Polymeres, ausgewählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymeren und Gemischen davon, in die Schmelze einträgt und bis zur Homogenität röhrt, und

15 a) zur Herstellung einer W/O-Emulsion in das homogene Gemisch Pigmente bis zur vollständigen Dispersion der Pigmente einbringt und eine wäßrige Phase hinzugibt, die aus Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen, Trägerstoffen, Wirkstoffen und Gemischen davon besteht, und bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 75 °C bis zum Erreichen einer homogenen Emulsion röhrt, das homogene Gemisch abkühlt, oder

20 b) zur Herstellung einer O/W-Emulsion nach Zugabe von Pigmenten zu der wäßrigen Phase und nach deren Dispersion die Ölphase in die wäßrige Phase einbringt und bei 60 bis 75 °C bis zum Erreichen einer homogenen Emulsion röhrt und dann abkühlt.

002988

## Z U S A M M E N F A S S U N G

5

## Feuchtigkeitsbeständige Mascara-Zusammensetzung

10

15

Die Erfindung betrifft eine Mascara-Zusammensetzung mit erhöhter Feuchtigkeits- und Abriebbeständigkeit. Die Mascara-Zusammensetzung enthält einen Komplex, bestehend aus 0,1 bis 10 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren, ausgewählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymeren und Gemischen davon, 0,5 bis 10 Gew-% Stearinsäure und 1 bis 40 Gew-% eines Wachses oder Wachsgemisches, wobei der Komplex als Ölphase in einer wässrigen Phase emulgiert vorliegt. Der Komplex, bei dem das wasserlösliche Polymere in der Ölphase enthalten ist, führt zu Mascaras mit einer außergewöhnlichen Plastizität und Feuchtigkeitsbeständigkeit.